

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-007646

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

H01B 1/00

H05K 1/09

(21)Application number : 06-139835

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 22.06.1994

(72)Inventor : AOKI KAZUO

(54) COPPER PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To firmly coat an insulating base body with a wiring conductor without largely warping a board by forming paste of copper powder covered with titanium oxide, an organic binder and a solvent having prescribed viscosity.

CONSTITUTION: Copper paste to form a wiring conductor is formed by adding/ mixing an organic binder and a solvent or the like having prescribed viscosity to apply fluidity to/in copper powder whose surface is covered with titanium oxide 4 and which has an average particle diameter of about 2 to 10 μ m and a BET value of about 0.5 to 1.0m²/g. The titanium oxide 4 is set at a rate of about 0.05 to 1.0 pts.wt. to 100 pts.wt. of copper powder 5. In this copper paste, a sintering start temperature approximates to a sintering start temperature of glass ceramics. As a result, when a wiring board is manufactured, the copper paste and the glass ceramics are almost simultaneously sintered and contracted, and the wiring board becomes flat, and coating strength of the wiring conductor to an insulating base body is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 7 6 4 6

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16	Z		
	1/00	D 0550-5 G		
H 0 5 K	1/09	A 7726-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-139835

(22) 出願日 平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地
の22

(72) 発明者 青木 一夫

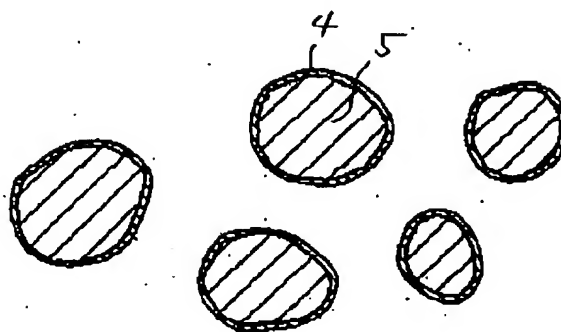
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式
会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 銅ペースト

(57) 【要約】

【目的】 配線基板に大きな反りを発生させることなく、
また配線導体を絶縁基体に強固に被着させることができ
る銅ペーストを提供することにある。

【構成】 表面が酸化チタン 4 で被覆されている銅粉末 5
と、前記銅粉末 5 を粘結する有機バインダーと、前記有
機バインダーを所定粘度とする溶剤とを含む銅ペース
ト。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】表面が酸化チタンで被覆されている銅粉末と、前記銅粉末を粘結する有機バインダーと、前記有機バインダーを所定粘度とする溶剤とを含む銅ペースト。

【請求項 2】前記酸化チタンが銅粉末 100 重量部に対し 0.05 乃至 1.0 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は配線基板の配線導体に使用される銅ペーストに関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、半導体素子が搭載される回路配線基板や半導体素子を収容する半導体素子収納用パッケージ等を使用される配線基板は、電気絶縁性に優れた酸化アルミニウム質焼結体からなる絶縁基体と、該絶縁基体の表面に被着されたタングステン、モリブデン等の高融点金属粉末からなる配線導体とにより構成されている。

【0003】かかる従来の配線基板は一般に、まず酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等からなる原料粉末に適当な有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加混合して泥漿状となすとともにこれを従来周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のシート成形技術を採用してシート状のセラミックグリーンシート（セラミック生シート）を得、次にタングステン、モリブデン等の高融点金属粉末に適当な有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加混合して得た金属ペーストを前記セラミックグリーンシートの表面にスクリーン印刷法等の厚膜手法により所定パターンに印刷塗布し、最後に前記金属ペーストが所定パターンに印刷塗布されたセラミックグリーンシートを還元雰囲気中、約 1600℃ の温度で焼成し、酸化アルミニウム粉末とタングステン、モリブデン等の高融点金属粉末とを焼結一体化させることによって製作される。

【0004】しかしながら、近時、半導体素子は高集積化、高速化が急激に進み、該半導体素子上記の配線基板に搭載、収容した場合、以下に述べる欠点を有したものとなる。

【0005】即ち、

(1) 半導体素子を構成するシリコンの熱膨張係数と半導体素子収納用パッケージや回路配線基板等の絶縁基体を使用される酸化アルミニウム質焼結体の熱膨張係数がそれぞれ $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、大きく相違していることから両者に半導体素子を作動させた際に発生する熱が印加されると両者間に大きな熱応力が発生し、該熱応力によって半導体素子が破壊したり、絶縁基体より剥離してしまう。

【0006】(2) 半導体素子収納用パッケージや回路配線基板等の絶縁基体を使用される酸化アルミニウム質

焼結体は、その比誘電率が 9 ~ 10 (室温 1 MHz) と高いため、絶縁基体に設けた配線導体を伝搬する信号の伝搬速度が遅く、そのため電気信号の高速伝搬を要求する半導体素子はその収容、搭載が不可となる。

【0007】(3) 配線導体を形成するタングステン、モリブデン等はその電気抵抗値が高いため、配線導体を伝わる電気信号の電圧降下が大きく、そのため配線導体を微細とし配線基板を小型高密度化することが困難となる。等の欠点を有していた。

【0008】そこで上記欠点を解消するために、絶縁基体を比誘電率が低く、且つその熱膨張係数がシリコンの熱膨張係数と近似するガラスセラミックス焼結体で形成し、且つ配線導体を電気抵抗値が低い銅で形成した配線基板が提案されている。

【0009】かかるガラスセラミックス焼結体から成る絶縁基体に銅から成る配線導体を被着形成した配線基板は一般に、ガラスセラミックス粉末に適当な有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加混合し、これをシート状に形成したガラスセラミックグリーンシート上に銅粉末を主成分とする銅ペーストを所定パターンに印刷塗布した後、前記銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを必要に応じ複数枚上下に積層するとともにこれを約 750 ~ 1000℃ の温度で焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって製作される。

【0010】また前記配線基板の製作に使用される銅ペーストは、例えば平均粒径が約 2 ~ 5 μm 程度の銅粉末にガラスフィラー、有機バインダー、溶剤等を添加混合しペースト状としたものが使用されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この従来の銅ペーストは、銅粉末の焼結開始温度が約 600℃ 程度であり、絶縁基体となるガラスセラミックスの焼結開始温度 (約 700 ~ 800℃) より極めて低い。このため銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を作製する際、銅ペーストがガラスセラミックスより早く焼結収縮し、その結果、配線基板に大きな反りが発生したり、配線導体の絶縁基体への被着強度が小さいものとなる欠点を誘発した。

【0012】更にこの従来の銅ペーストは銅粉末の焼結開始温度が (600℃) であり、銅ペースト中のバインダーが完全に熱分解して外部に飛散する温度 (約 650℃) より低い。このため銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を作製する際、銅ペースト中のバインダーが完全に分解飛散する前に銅粉末の焼結が開始し、その結果、分解飛散しきれなかったバインダーが配線導体の中にカーボン

として残留し、配線導体にフクレを発生させてしまうという欠点を誘発した。

【0013】

【発明の目的】本発明は上記諸欠点に鑑み案出されたものであり、その目的は配線基板に大きな反りを発生させることがなく、また配線導体を絶縁基体に強固に被着させることができる新規な銅ペーストを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の銅ペーストは、表面が酸化チタンで被覆されている銅粉末と、前記銅粉末を粘結する有機バインダーと、前記有機バインダーを所定粘度とする溶剤とを含むことを特徴とするものである。

【0015】また本発明の銅ペーストは、前記酸化チタンが銅粉末100重量部に対し0.05乃至1.0重量部であることを特徴とするものである。

【0016】

【作用】本発明の銅ペーストによれば、表面が酸化チタンで被覆されている銅粉末を含むことから焼結開始温度がガラスセラミックスの焼結開始温度（700～800℃）に近似する700～800℃となり、その結果、銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を製作する際、銅ペーストとガラスセラミックスとは略同時に焼結収縮して配線基板が平坦となるとともに配線導体の絶縁基体への被着強度が極めて大きなものとなる。

【0017】また本発明の銅ペーストによれば、表面が酸化チタンで被覆されている銅粉末を含むことから焼結開始温度が銅ペースト中のバインダーが完全に分解飛散する温度（650℃）以上の700～800℃となり、その結果、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を製作する際、銅ペースト中のバインダーが完全に分解飛散した後で銅粉末が焼結を開始するため、配線導体中にバインダーの一部がカーボンとして残留することはない、従って配線導体にフクレを発生させることはない。

【0018】

【実施例】次に本発明を添付の図面を基に詳細に説明する。

【0019】図1は本発明の銅ペーストを用いて製作される配線基板の一実施例を示し、1は絶縁基体、2は配線導体である。

【0020】前記絶縁基体1は、ガラスセラミックス焼結体から成り、例えば、酸化珪素37重量%、酸化アルミニウム35重量%、酸化マグネシウム10重量%、酸化ジルコニウム5重量%、酸化カルシウム2重量%、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等を微量含むもので形成されている。

【0021】前記絶縁基体1は酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の成分から成るガラスセラミックス原料粉末に適当な有機バインダー、可塑材、溶剤等を添加混合して泥漿状となすとともにこれを従来周知のドクターブレード法、カレンダーロール法等のシート成形技術を採用してセラミックスグリーンシートを得、しかる後、前記セラミックスグリーンシートに適当な打ち抜き加工を施すとともに、これを窒素雰囲気中、約750～1000℃の温度で焼成することによって製作される。

【0022】また前記絶縁基体1には、その上面に銅の焼結体から成る配線導体2が被着されており、該配線導体2には半導体素子3等が電気的に接続されている。

【0023】前記上面に配線導体が被着されている絶縁基体1はこれを構成するガラスセラミックス焼結体の比誘電率が6（室温1MHz）であり、低いことから配線導体2を伝わる電気信号の伝搬速度を速いものとなすことができ、その結果、絶縁基体1上に信号の高速伝搬を要求する半導体素子3の収容、搭載が可能となる。

【0024】前絶縁基体1はまたこれを構成するガラスセラミックス焼結体の熱膨張係数が $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ～ $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、半導体素子3を構成するシリコンの熱膨張係数（ $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ～ $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）と近似することから絶縁基体1上に半導体素子3を搭載した後、絶縁基体1と半導体素子3の両者に半導体素子3が作動時に発する熱等が印加されても両者間には大きな熱応力が発生することはない、その結果、前記熱応力によって半導体素子3が破壊したり、絶縁基体1より剥離したりすることもない。

【0025】更に前記絶縁基体1の上面に被着された配線導体2は、絶縁基体1の上面に搭載、収容される半導体素子3を外周電気回路等に電気的に接続する際の導電路として作用し、銅の焼結体で形成されている。

【0026】尚、前記銅の焼結体から成る配線導体2は銅の電気抵抗値が低いことから、配線導体2を伝搬する電気信号の電圧降下を極めて小さいものとなし、これによって配線導体2を微細化して配線基板の小型高密度化を達成することができる。

【0027】また前記銅の焼結体から成る配線導体2は、後述する銅ペーストを絶縁基体1となるガラスセラミックグリーンシートに予め従来周知のスクリーン印刷法を採用して所定パターンに印刷塗布しておくことによって絶縁基体1の上面に被着される。

【0028】前記配線導体2を形成する銅ペーストは、図2に示すように、表面が酸化チタン4で被覆された平均粒径2～10μm、BET値が0.5～1.0m²/g程度の銅粉末5に、有機バインダー、有機溶剤等を添加混合することによって形成されている。

【0029】前記表面が酸化チタン4で被覆された銅粉末5は、銅粉末5が配線導体2に導電性を付与する作用を為し、表面を被覆する酸化チタン4が銅粉末5の焼結

を抑制し、焼結開始温度をガラスセラミックス焼結体の焼結開始温度に近似し、且つバインダーが完全に分解飛散する温度以上の700～800℃にする作用を為す。

【0030】前記銅ペーストは銅粉末5の表面を酸化チタン4で被覆し、その焼結開始温度を700～800℃としたことから、この銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を製作する際、銅ペーストとガラスセラミックスとは略同時に焼結収縮して配線基板を平坦となすとともに配線導体の絶縁基体への被着強度を極めて大きなものとなすことができる。

【0031】また前記銅ペーストは銅粉末5の表面を酸化チタン4で被覆し、その焼結開始温度を700～800℃としたことから、この銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を製作する際、銅ペースト中のバインダーが完全に分解飛散した後で銅粉末が焼結開始するため、配線導体中にバインダーの一部がカーボンとして残留することはない、従って配線導体にフクレのない配線基板を得ることができる。

【0032】尚、前記表面が酸化チタン4で被覆された銅粉末5は、例えば銅粉末をアルキルチタン酸塩等のチタン塩溶液中に浸漬後、これを乾燥加熱処理することによって、或いはアルキルチタネート等の有機チタネートにより被覆した後、これを熱処理することによって形成される。

【0033】また前記表面が酸化チタン4で被覆された銅粉末5は、酸化チタン4の量が銅粉末100重量部に対して0.05乃至1.0重量部の範囲となるように調整しておく、銅ペーストの焼結開始温度がガラスセラミックスの焼結開始温度に極めて近似し、これによってガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を製作する際、配線基板を平坦として、且つ配線導体の絶縁基体への被着強度を極めて大きなものとなすことができる。従って、前記表面が酸化チタン4で被覆された銅粉末5は、酸化チタン4の量を銅粉末100重量部に対して0.05乃至1.0重量部の範囲としておくことが好ましい。

【0034】更に前記銅ペーストには酸化チタン5で被覆された銅粉末を粘結してペースト状とするための有機バインダーが添加されている。

【0035】前記有機バインダーとしてはエチルセルロースやニトロセルロースやアクリル系樹脂等の有機高分子材料が使用され、銅粉末100重量部に対し、0.5重量部未満の添加であると銅ペーストをセラミックグリーンシートに所定パターンに印刷塗布した際、銅ペーストのパターンがセラミックグリーンシートより剥がれ易くなる傾向にあり、また10.0重量部を越えると、銅ペースト

の粘性が高くなり、セラミックグリーンシートにスクリーン印刷法により印刷する際の印刷性が悪くなる傾向にある。従って、前記有機バインダーは銅粉末100重量部に対し、0.5乃至10.0重量部の範囲としておくことが好ましい。

【0036】更にまた前記銅ペーストには銅ペーストに流動性を付与するための溶剤が添加されている。

【0037】前記溶剤は、ブチルカルビトールアセテートやアルファテルピネオール等が使用され、銅粉末100重量部に対し、5.0重量部未満であると銅ペーストの流動性が悪くなり、銅ペーストをセラミックグリーンシートに所定パターンに印刷する際にその印刷性が劣化する傾向にあり、また40.0重量部を越えると銅ペーストの流動性が高いものとなり、銅ペーストをセラミックグリーンシートに所定パターンに印刷塗布する際にパターンにニジミ等が発生し易い傾向にある。従って、前記銅ペーストに添加される溶剤は銅粉末100重量部に対して5.0乃至40.0重量部の範囲としておくことが好ましい。

【0038】尚、前記銅ペーストは、その内部に絶縁基体1と同じ組成から成るフィラーを、銅粉末100重量部に対し、1.0乃至15.0重量部添加しておく、配線導体2の電気抵抗値を小さいものに維持したまま配線導体2を絶縁基体1に強固に接続させることができる。従って、前記銅ペーストにはその内部に絶縁基体と同じ組成から成るフィラーを銅粉末100重量部に対して1.0乃至15.0重量部の範囲で添加しておくことが好ましい。

【0039】かくして上述の本発明の銅ペーストを使用して製作された配線基板は、配線導体2に半導体素子3等を電気的に接続し、配線導体2を介して半導体素子3等に電気信号を出し入れすることによって回路配線基板や半導体素子収納用パッケージとして機能する。

【0040】次に本発明の作用効果を以下に述べる実験例により説明する。

(実験例) 先ず、表1に示す表面が0.02～2.0重量部の酸化チタンを被覆された平均粒径4 μ m、BET値0.8m²/gの銅粉末を6種類準備するとともに各銅粉末100gに対して5gのエチルセルロース、15gのジブチルフタレート、15gのブチルカルビトールアセテートを添加混合して銅ペースト試料を調整する。

【0041】前記調整した銅ペースト試料を酸化珪素37重量%、酸化アルミニウム35重量%、酸化マグネシウム10重量%、酸化ジルコニウム5重量%、酸化カルシウム2重量%、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等を微量含む長さ65mm、幅15mm、厚さ0.5mmのガラスセラミックグリーンシート上にスクリーン印刷にて長さ50mm、幅10mm、厚み20 μ mの反り測定用パターン及び直径2mm、厚み20 μ mの被着強度測定用パターンを印刷塗布し、これを650℃以下で脱脂後、950℃の温度で焼成し各20個づつのテスト片を得、これらのテスト片について反り測定用パターン上を表面粗さ計で長さ

方向に測定し、該反り測定用パターンの高さ方向への変位量を測定長さで割った値の平均値を反り値とし、またの被着強度測定用パターンに直径0.5mm、長さ20mmの銅線の一端を半田付けし、該銅線他端をテスト片面に対して垂直に引っ張り、半田付けした銅線の一端が被着強度測定用パターンとともにテスト片から取れた時の引っ張り力を被着強度測定用パターンの面積で割った値の平均値を配線導体の被着強度とし、更に前記テスト片の反り測定用パターン及び被着強度測定用パターンを倍率10倍の双眼顕微鏡で観察し、フクレの有無を確認した。

【0042】尚、表1に示した各試料における銅粉末の収縮開始温度は各試料を約80℃の温度で加熱乾燥し、各*

*銅ペースト試料に含有されているブチルカルビトールアセテートを飛散させ粉末状としたものをプレス成形機でプレス成形して長さ10mm、直径5mmの棒状となし、次にこれを熱機械分析装置内に設置するとともに常温から約1000℃の温度まで加熱して収縮の始まった温度を銅粉末の収縮開始温度として測定した。

【0043】また、表1において試料番号1は銅ペースト中の銅が酸化チタンで被覆されていない従来の銅ペーストである。

【0044】上記の結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

試料 番号	酸化チタ ン量 (%)	焼結開始温度 (℃)	被着強度 (Kgf/mm ²)	反り (μm/cm)	フクレ
*1	0	610	2.0	150	有
2	0.02	650	2.0	80	無
3	0.05	720	2.5	50	無
4	0.1	750	3.0	40	無
5	0.5	770	2.5	45	無
6	1.0	800	2.5	50	無
7	2.0	840	2.0	70	無

*印を付した試料番号のものは本発明の範囲外のものである。

【0046】表1からも判るように、本発明の酸化チタンで被覆した銅粉末を含有する銅ペーストは銅が酸化チタンで被覆されていない従来の銅ペーストよりもパターンのテスト片への被着強度が強く、またテスト片の反りも小さなものとなっている。

【0047】特に銅粉末を被覆する酸化チタンの量が0.05乃至1.0重量%の銅粉末を含有する銅ペーストを使用したものはテスト片の反りが50μm以下と極めて小さく、また銅金属層のテスト片への被着強度も2.5Kg/mm²と極めて強固なものとなる。また本発明の酸化チタンで被覆した銅粉末を含有する銅ペーストを使用したものはフクレが観察されなかった。

【0048】

【発明の効果】本発明の銅ペーストによれば、表面が酸化チタンで被覆された銅粉末を含有させたことから、焼

結開始温度がガラスセラミックスの焼結開始温度(約700～800℃)に近似し、且つ銅ペーストに含まれるバインダーが完全に分解飛散する温度(650℃)以上である700～800℃となり、その結果、銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミックスグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることにより配線基板を製作する際、銅ペーストは該銅ペーストに含まれるバインダーが完全に分解飛散された後、ガラスセラミックスと略同時に焼結収縮して配線基板が平坦となるとともに配線導体の絶縁基体への被着強度が極めて大きなものとなり、また配線導体にフクレが発生することもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の銅ペーストを用いて製作される配線基板の一実施例を示す断面図である。

9

10

【図 2】本発明の銅ペーストに使用される表面が酸化チタンで被覆された銅粉末を説明するための図である。

【符号の説明】

1・・・絶縁基体

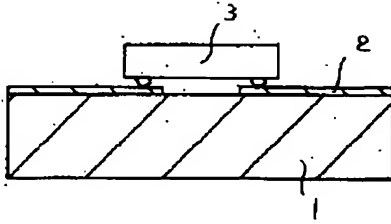
2・・・配線導体

3・・・半導体素子

4・・・酸化チタン

5・・・銅粉末

【図 1】



【図 2】

